

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

N° 34

ESSAI
SUR LA
CRYOSCOPIE
DES EAUX DISTILLÉES
PHARMACEUTIQUES

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

LE FÉVRIER 1905

PAR

B. GOUTAL

Né à Bessèges (Gard)

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

INTERNE DES HOPITAUX (Concours 1902)

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

(Médaille de Bronze pour Trav. Prat. de Chimie, 1903)

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)



JURY

MM. JADIN, *Professeur, Président.*
IMBERT, *Professeur.*
TARBOURIECH, *Agrégé.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE MESSIET ET JEANJEAN

14-16, Rue des Étuves, 14-16

1905

Ecole Supérieure de Pharmacie DE MONTPELLIER

Professeurs

MM.

G. MASSOL (I. P. )	directeur. . .	<i>Physique.</i>
L. COURCHET (I. P. )		{ <i>Histoire naturelle des médicaments.</i> <i>Botanique.</i>
C. ASTRE (I. P. )		<i>Chimie générale.</i>
PLANCHON (I. P. )		<i>Matière médicale.</i>
JADIN (I. P. )		<i>Pharmacie.</i>
IMBERT (I. P. )		<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
FONZES DIACON (I. P. )		<i>Chimie minérale.</i>

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

GAUCHER (A. )	Agrégé, chargé de cours.	{ <i>Botanique cryptogamique.</i> <i>Zoologie.</i>
ASTRUC,	Agrégé, chargé de cours.	{ <i>Pharmacie galénique.</i> <i>Minéralogie, Hydrologie.</i>
TARBOURIECH (A. )	Agrégé, chargé de cours	{ <i>Analyse qualitative.</i>

Agrégés

MM. GAUCHER (A. )

ASTRUC.

TARBOURIECH (A. )

Secrétaire : IZARD (I. P. )

NOTA. — L'Ecole de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR JADIN

PHARMACIEN EN CHEF DES HÔPITAUX

A MONSIEUR LE PROFESSEUR IMBERT

B. GOUTAL.

A TOUS MES MAITRES

B. GOUTAL.

MEIS ET AMICIS

B. GOUTAL.

ESSAI

SUR LA

CRYOSCOPIE DES EAUX DISTILLÉES PHARMACEUTIQUES

INTRODUCTION

On appelle en pharmacie, eaux distillées ou hydrolats, l'eau ordinaire chargée par distillation des principes volatils des végétaux.

Mais si, par définition, la distillation est la base de leur préparation, suivant les plantes auxquelles on s'adresse, les conditions de cette opération varient. Ainsi, tandis que pour la plupart des plantes employées sèches on effectue la distillation à feu nu, soit immédiate, soit après une macération d'une durée variable suivant la plante, pour beaucoup de plantes fraîches, et particulièrement lorsqu'on doit soumettre à la distillation les organes délicats des végétaux, on conseille la distillation à la vapeur.

Il est prouvé que les hydrolats obtenus par ce dernier procédé possèdent plus de finesse, de goût et d'odeur que les eaux distillées obtenues à feu nu ; par contre celles-ci sont considérées, sans preuves du reste, comme plus chargées en principes. On comprend aisément, en effet, que le contact

est plus intime entre l'eau et les plantes lorsque celles-ci sont introduites directement dans la cucurbite, que dans les opérations où les plantes placées sur une toile métallique sont seulement imprégnées par la vapeur d'eau arrivant au-dessous ; certaines portions de drogues peuvent dans ce cas rester agglomérées et échapper à l'action de la vapeur d'eau (1).

A côté des procédés officinaux, on a conseillé quelquefois la cohobation, dans le but d'obtenir des produits plus chargés en principes ; cette opération s'effectue, soit sur le résidu de la première distillation, soit sur une nouvelle dose de drogues.

Enfin, la pharmacopée américaine a proposé de confectonner les eaux distillées pharmaceutiques aromatiques, en laissant la distillation complètement de côté et partant de l'essence.

Dans ces cas-là, on procède quelquefois par simple agitation de l'essence et de l'eau, mais le plus souvent on fait intervenir un intermède pour diviser l'essence et rendre le contact plus intime avec l'eau. Quoiqu'on ait conseillé bien d'autres produits comme intermède, j'ai seulement employé le kaolin, le carbonate de magnésie, et le plus souvent la pâte à papier, qui a l'avantage de n'introduire aucun produit étranger dans les hydrolats ainsi obtenus, condition indispensable pour le travail dont il va être question.

Mais ces eaux n'ont que l'avantage de la rapidité de préparation ; leurs caractères organoleptiques sont loin d'être comparables à ceux des eaux officinales. Ces hydrolats ne contiennent en effet que l'essence correspondante, alors

(1) Soubeyran et Regnault, *Traité de Pharmacie*.

qu'il est prouvé que les eaux distillées officinales contiennent en outre d'autres produits volatils ou entraînaibles par la vapeur d'eau. Quant à la quantité d'essence ainsi incorporée à l'eau, on n'est pas plus fixé que pour les eaux distillées officinales.

Comment, en effet, peut-on juger de la valeur des hydrolats pharmaceutiques ? On a bien donné divers procédés qui permettraient de doser l'essence contenue dans une eau distillée, mais aucun de ces moyens ne me semble présenter des garanties suffisantes d'exactitude, et ces méthodes offrent, d'autre part, de réelles difficultés opératoires. En 1860, Duregazzi (1) indique de titrer l'essence contenue dans les hydrolats par une solution titrée d'iode en présence d'empois d'amidon. J'ai essayé ce procédé et j'ai pu remarquer qu'il est difficile d'arriver à des résultats comparables ou concordants, même en s'entourant des plus grandes précautions. Si, en effet, on opère par titrage direct, pour une même quantité d'une même eau distillée, la quantité de solution titrée que l'on doit employer pour obtenir le virage au bleu n'est point constante. De plus, ce point une fois atteint, la coloration bleue de l'empois d'amidon n'est pas stable. En attendant de 12 à 24 heures, on est amené à ajouter, pour faire reparaitre la coloration bleue, des quantités de solution iodée, souvent égales à la quantité primitive, et quelquefois doubles de celle-ci.

Cette coloration n'est du reste pas plus stable que la précédente. La méthode par excès ne m'a pas donné de résultats plus nets.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1860, tome XXXVII, p. 365.

D'autre part, M. Fernand Ranwez, chargé de cours à l'Université de Louvain (1), donne un moyen de dosage basé sur l'extraction par l'éther des principes essentiels des hydrolats. Le résidu de la solution étherée est pesé après évaporation. Mais le point d'arrêt conseillé, basé sur une déperdition constante de poids entre deux pesées effectuées à des intervalles de temps égaux, paraît difficile à saisir. D'autre part, l'opération est longue et présente de sérieuses difficultés expérimentales dues à la nécessité de réaliser des conditions d'expérience identiques pour chaque dosage.

A côté de ces moyens de dosage, on a donné des essais ou réactions s'appliquant à certains groupes d'eau ou à des eaux prises en particulier. Ainsi (2) on peut, paraît-il, différencier les eaux distillées inodores de l'eau distillée pure par l'addition d'une solution d'extrait d'opium: les premières donneraient un trouble, la solution resterait limpide avec l'eau distillée. La même réaction se produirait avec une solution aqueuse d'opium, mais moins manifestement. Cette réaction est quelquefois mise à profit par certains médecins pour se rendre compte si le pharmacien fait usage des eaux distillées inodores prescrites (3).

L'eau de laitue et l'eau de jusquiame doivent précipiter par l'hydrogène sulfuré; l'eau de bourrache trouble par l'ammoniaque et donne une coloration violette au contact de l'acide nitrique. L'ammoniaque permet de différencier l'eau distillée de laurier-cerise, de l'eau distillée d'amandes

(1) Bulletin de la Société Royale de Belgique, 1893 (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5^{me} série, 27, 1893, page 58).

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, 19-20, 1829.

(3) Loc. cit.

amères; la première reste limpide après addition de ce réactif, la seconde donne un trouble très apparent, dû à la formation d'hydrobenzamide $(C^6H^5CH)^3 Az^2$.

Enfin, Gobley (1) donne un moyen qui permet de différencier l'eau de fleurs d'oranger de l'eau de feuilles. Le réactif employé est un mélange de 20 d'acide nitrique, 10 d'acide sulfurique et 30 d'eau. L'essai se fait avec 1 partie du liquide acide et 5 parties de l'eau que l'on veut essayer. L'eau préparée avec les fleurs donne immédiatement une coloration rose très sensible qui ne se produit pas avec l'eau de feuilles. Dans ce dernier cas on a seulement une coloration feuille morte. La coloration rose apparaît encore lorsque l'essai est fait sur un mélange de 90 parties d'eau de feuilles et seulement 10 parties d'eau de fleurs. Il résulte de ces faits que cet essai permet de différencier l'eau de fleurs de l'eau de feuilles; mais qu'il est impossible d'en déceler le mélange.

M. Gobley nous apprend, en outre, que MM. Périn-Duval, pharmacien à Argentan, et Rabot, pharmacien à Versailles, d'une part, et M. Icard, pharmacien à Grasse, d'autre part, ont remarqué que de l'eau de fleurs d'oranger ancienne préparée depuis deux, trois ou quatre années, quoique de très bonne qualité, et possédant un parfum très suave, pouvait perdre la propriété de prendre la couleur rosée caractéristique. Le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique constitue donc un réactif sur la valeur duquel on ne peut compter.

Ainsi, l'on possède quelques réactions qualitatives particulières à quelques eaux distillées, mais on ne connaît pas de procédé certain et pratique, permettant de se rendre compte

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4^me série, III, 249.

de leur valeur au point de vue de leur teneur en principes essentiels.

L'odeur et la saveur restent donc pour les eaux distillées aromatiques le meilleur moyen pour s'assurer de leur loyauté.

Il est bon cependant de faire une exception pour les eaux de laurier-cerise et d'amandes amères, dont la qualité est appréciée par leur teneur en acide cyanhydrique dosée par des procédés chimiques certains.

Quant aux eaux inodores on ne possède en réalité aucun moyen de s'assurer de leur valeur.

Il serait, cependant, de la plus haute importance de posséder un moyen d'appréciation des eaux distillées pharmaceutiques. Pour les eaux de fleurs d'oranger, une méthode permettant de classer les eaux d'après leur valeur, ou de reconnaître les mélanges avec l'eau de feuilles serait des plus intéressantes. La fabrication de l'eau de feuilles a pris une telle extension dans le midi de la France, que l'autorité a été forcée d'intervenir. En 1857, elle a enjoint aux distillateurs de ces contrées, pour sauvegarder les droits du trésor, d'étiqueter à l'avenir les produits selon leur nature : « eau de fleurs d'oranger, eau de feuilles d'oranger, mélange d'eau de fleurs et d'eau de feuilles. »

On conçoit donc combien la tâche des employés du fisc serait facilitée en présence d'un moyen certain de se prononcer. Mais ils ne peuvent se baser jusqu'ici que sur les caractères organoleptiques des échantillons qui leur sont présentés.

L'intérêt ne serait pas moindre au point de vue pharmaceutique.

Sur les conseils de M. le professeur Jadin et guidé par M. le professeur Imbert, j'ai essayé de voir si la cryoscopie appliquée aux eaux distillées pharmaceutiques ne fournirait

pas cette donnée que les autres méthodes employées se refusaient à nous donner.

Cette méthode, quoique très simple, conduit à des résultats remarquables, tant au point de vue pharmaceutique qu'au point de vue analytique.

J'ai préparé moi-même le plus grand nombre des eaux distillées sur lesquelles j'ai expérimenté. A côté de chaque échantillon obtenu en suivant en tous points les indications du Codex, j'ai dans certains cas changé à dessein les proportions de drogue ou le mode opératoire. J'ai obtenu ainsi quelquefois avec une même plante toute une série d'échantillons plus ou moins chargés en principes.

A côté de ces hydrolats, grâce à l'amabilité de mes amis, MM. Barrière, pharmacien, et Laloue, chimiste de la maison Roure-Bertrand frères, à Grasse, j'ai pu me procurer des échantillons commerciaux authentiques et des renseignements précis sur leur fabrication. Je suis heureux de leur en exprimer toute ma reconnaissance.

Enfin, j'ai tenu à compléter cette étude par les eaux d'essence que l'on peut considérer comme de véritables produits de contrefaçon.

Je diviserai mon travail comme il suit :

Première partie. — Historique de la détermination du point de congélation des eaux distillées.

Deuxième partie. — Cryoscopie des eaux distillées. Mode opératoire.

Troisième partie. — Eaux distillées de plantes inodores.

Quatrième partie. — Eaux distillées de plantes aromatiques.

Cinquième partie. — Influence de la cohobation et eaux distillées d'essence.

Conclusions.

Je remercie M. le Professeur Jadin d'avoir bien voulu accepter la présidence de ma thèse. Je ne saurais oublier l'affection qu'il m'a témoignée durant mon séjour dans les Hôpitaux.

J'exprime à M. le Professeur Imbert toute ma gratitude pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués. En quittant l'Internat, j'adresse un adieu ému à tous ceux qui furent mes camarades dans les Hôpitaux ; j'y ai contracté des amitiés que l'éloignement ne me fera point oublier.

PREMIÈRE PARTIE

HISTORIQUE

L'action du froid sur les eaux distillées pharmaceutiques semble avoir été étudiée depuis assez longtemps. C'est ainsi que nous retrouvons certains documents tendant à conseiller la gelée, soit comme moyen de conservation des hydro-lats, soit comme procédé facile pour leur faire perdre rapidement l'odeur d'empyreume (1) (1713-1762-1739). Plus tard surtout on retrouve quelques essais faits en vue de déterminer les points de congélation de ces eaux.

En 1870, Dubuc l'aîné (Guillaume), pharmacien à Rouen, annonce que les eaux distillées inodores gèlent à peu près

(1) 1^{re} Edition des Eléments de pharmacie par Baumé (Paris, 1762, p. 298). — L'art du distillateur-liquoriste, par Demachy (Paris 1773, p. 203). — Histoire de l'Académie royale des sciences, année 1713. — Histoire, page 39 (Paris, 1739, in-4°).

à la même température que l'eau commune, tandis que les eaux distillées odorantes gèlent à des températures différentes. C'est ainsi que l'eau de semences d'anis gèlerait à une température de $-1^{\circ}5$, que les eaux de rose, de sauge, d'origan, d'hysope, de thym ne se gèleraient qu'à un froid de -2° ou -3° selon qu'elles sont plus ou moins chargées de principes aromatiques (1).

Ces observations sont corroborées par un article de la même publication du *citoyen* Degueux (2). Plus tard, en 1810, Bezu, pharmacien militaire, nous donne des indications émanant d'un pharmacien allemand fort instruit, qui affirmait que les eaux distillées des plantes inodores se congelaient à des températures différentes : *l'eau de laitue et celle de pourpier gèlent plus tôt que celle de pavot ; celle-ci passe à l'état solide avant celle de plantain, de chicorée, etc.* (3). Cet article est suivi de l'entrefilet suivant : *Ces observations, si elles sont exactes, seront intéressantes pour la pharmacie ; je me propose de les répéter cet hiver.* — Mais, à partir de cette date, on ne retrouve plus rien concernant ce sujet.

Alors que Bezu ne précise aucune des températures observées, les expériences de Dubuc paraissent donner à première vue des résultats très exagérés qui feraient supposer aux hydrolats une teneur en principes évidemment trop forte. Fort probablement c'est à une erreur provenant d'une

(1) *Journal de la Société des pharmaciens de Paris* (III année, n° 1, 15 Prairial an VII) (3 juin 1799, p. 393),

(2) Réflexion du citoyen Degueux, au sujet des observations précédentes (Même publication, pages. 394-396).

(3) *Bulletin de pharmacie*, B, tome II, 1810.

méprise de cet opérateur entre la température vraie de congélation et la température à laquelle a cessé la sursaturation. J'ai donné ces résultats comme simples renseignements historiques ; ils sont, d'après mes propres recherches, manifestement trop forts.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODE OPÉRATOIRE

Après avoir fait quelques opérations en me servant du cryoscope de Raoult, j'ai adopté la méthode proposée par Winter (1) pour la cryoscopie du lait, méthode que je rapporterai à peu près textuellement.

«Les échantillons soumis à l'expérience sont introduits en volume constant de 50 cc dans des tubes à essai, et amenés à une température voisine de 0° par immersion dans un vase contenant de l'eau glacée. Les opérations suivantes s'effectuent alors avec une grande rapidité.

Pour déterminer le point de congélation, on porte l'éprouvette ainsi refroidie, directement dans le mélange réfrigérant sans couche protectrice intermédiaire; on y assujétit le

(1) *Revue internationale des falsifications*, année 1903, p. 136.

thermomètre et l'agitateur, et on agit fréquemment jusqu'à ce que la colonne thermométrique s'arrête, soit après une sursaturation, soit sans sursaturation, peu importe. On note le point d'arrêt qui constitue un repère intérieur voisin du point cherché. Dans le cas de l'eau distillée ordinaire, ce point est exact et représente le zéro du thermomètre à ce moment. Pour les eaux distillées pharmaceutiques étudiées (qui sont des solutions de principes essentiels dans l'eau), on procède alors à la rectification de cette première lecture.

Pour cela, on retire le tube du bain réfrigérant, et on l'échauffe doucement en manœuvrant l'agitateur, ou même, si le mercure tarde à monter, en le pressant dans la main gauche par sa partie refroidie et agitant de l'autre main. On fait de la sorte et très rapidement fondre la majeure partie de la glace formée. Dès que la colonne de mercure s'est relevée de 5 ou 6 centièmes de degré, on cesse de l'échauffer à la main, tout en continuant l'agitation; si elle tend aussitôt à monter davantage ou ne redescend pas de suite de 2 ou 3 centièmes, c'est qu'on touche à la limite de la glace. On replonge aussitôt l'éprouvette dans le réfrigérant pour éviter la fusion totale des cristaux, et on observe attentivement la chute du mercure, tout en agitant à raison d'environ 2 coups d'agitateur par seconde. En quelques secondes le mercure descend et se fixe. On s'en aperçoit à ce que 2 ou 3 coups d'agitateur ne font plus varier la colonne mercurielle. On cesse aussitôt toute agitation et on lit.

On en a tout le temps. Après une minute ou deux d'attente, on procède à une nouvelle lecture; la colonne ne doit pas avoir bougé; quelquefois exceptionnellement elle s'est relevée d'un 1/2 centième vers le zéro. On prendra définitivement la dernière température lue comme point de congélation à la limite de glace.

Si au lieu de rester stationnaire ou de se relever tant soit peu pendant la minute d'attente, le mercure baisse davantage, c'est qu'on n'est pas arrivé à la limite de glace, il est indispensable de recommencer l'opération.

Tout cela n'exige que de l'attention et ne dure que quelques minutes.

Deux faits d'ailleurs servent de contrôle dans ces opérations :

1° Si l'on fait une même expérience deux fois de suite, le point cryoscopique ne varie pas, quelle que soit la saturation dans les deux opérations.

2° D'autre part, la différence entre le point lu tout d'abord après sursaturation et le point rectifié est d'autant plus grande que cette sursaturation a elle-même été plus grande ; pour une sursaturation à peu près nulle, ces deux points se confondent.

Le mélange réfrigérant employé est constitué par 3 ou 4 parties de glace pilée pour une de sel marin mélangés directement dans le récipient dans lequel on opère.

Ce procédé très pratique en même temps que très rapide permet de réaliser le minimum de glace possible au moment de la lecture du point de congélation.

TROISIÈME PARTIE

EAUX DISTILLÉES DE PLANTES INODORES

Le Codex indique de préparer les eaux distillées de plantes inodores à feu nu et en employant la plante fraîche et entière au moment de son complet développement. La proportion à garder est de 1 partie de plante pour 1 partie d'eau distillée à recueillir. C'est par ce procédé que j'ai préparé les eaux de pariétaire, de plantain, de pourpier et de laitue dont je donne ci-joint les points cryoscopiques. J'y joins les résultats fourni par des hydrolats commerciaux de plantain, de laitue, préparés aussi d'après le Codex.

Tous les points cryoscopiques ont été pris au moins deux fois chacun ; le tableau donne la moyenne de ces déterminations. Cette remarque est aussi applicable aux déterminations qui suivront.

Déplacement du zéro + 0°02

	Points cryoscopiques observés	Moyennes
Eau distillée de pariétaire (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}07 \\ - 0^{\circ}063 \\ - 0^{\circ}07 \end{array} \right\}$	$- (0^{\circ}07+0,02) = - 0^{\circ}09$
Eau distillée de plantain (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}02 \end{array} \right\}$	$- (0^{\circ}02+0,02) = - 0^{\circ}04$
Eau distillée de plantain (commerce)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}015 \end{array} \right\}$	$- (0^{\circ}015+0,02) = - 0^{\circ}035$
Eau distillée de laitue (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ} \\ - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ} \end{array} \right\}$	$- (0^{\circ}+0,02) = - 0^{\circ}02$
Eau distillée de laitue (commerce)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ} \\ - 0^{\circ} \end{array} \right\}$	$- (0^{\circ}02+0^{\circ}) = - 0^{\circ}02$
Eau distillée de pourpier (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}01 \end{array} \right\}$	$- (0^{\circ}01+0,02) = - 0^{\circ}03$

De nombreux conflits se sont élevés, à propos de la valeur que l'on doit accorder aux eaux distillées de plantes inodores. Les uns, se basant sur l'absence d'odeur et sur leur faible saveur, prétendent qu'elles ne se différencient en rien de l'eau distillée et concluent à leur inefficacité. D'autres se sont appliqués à prouver le contraire, accompagnant leurs assertions de réactions décelant l'existence de principes dans ces hydrolats. J'ai déjà parlé de quelques-unes de ces

réactions ; on peut encore citer le travail de M. Ader et Quesneville fils (1) sur l'eau distillée de laitue, dans laquelle se trouverait du nitrate d'ammoniaque. D'autre part, toutes les essences ne sont point odorantes (essence de feuilles de noyer, par exemple).

L'eau de pariétaire mise de côté, les points cryoscopiques des eaux distillées inodores accusent de très petites quantités de substances dissoutes, puisque la température de congélation ne dépasse pas — 0°04 pour l'eau distillée de plantain et arrive à — 0°02 pour l'eau distillée de laitue.

Doit-on pour cela conclure à l'inefficacité des eaux distillées inodores ? Si la cryoscopie nous donne des indications sur la quantité de principes dissous, elle ne nous fournit aucune donnée sur la nature de ces principes, et, de ce fait, nous interdit toute appréciation sur leur valeur au point de vue médical.

Il n'est point impossible que certaines plantes inodores dont les eaux distillées sont employées en pharmacie contiennent des principes d'une activité très marquée ; c'est ainsi que la bourrache contiendrait un poison aussi actif que le curare (2). Quelque faibles que soient les quantités de ces produits susceptibles de passer à la distillation, l'eau distillée correspondante peut en contenir et, de ce fait, avoir une réelle action sur l'organisme.

L'eau de pariétaire accuse un point cryoscopique de — 0°09 ; ce qui est d'accord avec la quantité relativement considérable de produits azotés trouvés par quelques auteurs dans cet hydrolat. Il découle donc de l'observation des points

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XVI, 1830.

(2) Greimer, *Pharm. Zeitung*, 1898, p. 173.

cryoscopiques, que si le rejet des eaux distillée inodores ne s'impose point, du moins y a-t-il nécessité de faire, sur la nature chimique des principes qu'elles contiennent, des recherches qui permettront de faire un choix quant à leur maintien dans notre pharmacopée.

QUATRIÈME PARTIE

EAUX DISTILLÉES DE PLANTES AROMATIQUES

L'importance commerciale qu'ont acquise certaines eaux distillées de plantes aromatiques, telles que l'eau distillée de laurier-cerise, l'eau distillée d'amandes amères et l'eau de fleurs d'oranger rend beaucoup plus intéressante l'étude cryoscopique de ces hydrolats. Alors que pour les eaux distillées de plantes inodores la proportion de plante à employer est uniforme (un pour un), pour les eaux distillées de plantes aromatiques, suivant les drogues auxquelles on s'adresse, la proportion varie. C'est d'après ce rapport que je les classerai pour les étudier dans ce chapitre.

Le plus grand nombre est obtenu par distillation à la vapeur de 1 partie de plante pour 4 parties d'eau à retirer : mais, alors que pour les eaux de sureau, de tilleul, de melilot, d'origan, de camomille, de bourgeons de sapin, de fenouil, d'anis, de serpolet, d'eucalyptus, etc., la distillation

est immédiate, pour les substances ligneuses, cannelle, girofle, etc., on ne soumet à la chauffe qu'après une macération de douze heures.

Eaux distillées à 1 partie de plante pour 4 parties d'eau.

EAUX DISTILLÉES OBTENUES SANS MACÉRATION PRÉALABLE

Je m'occuperai d'abord de l'eau de tilleul sur laquelle j'ai fait des essais en faisant varier les conditions de la fabrication.

Déplacement du zéro + 0°02

	Points cryoscopiques observés	Moyennes
Eau distillée de tilleul (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}005 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}005 + 0,02) = - 0^{\circ}025$
Eau distillée de tilleul (dose de fleurs double du Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}01 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}01 + 0,02) = - 0^{\circ}03$
Eau distillée de tilleul (commerce, Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}0075 \\ - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}0075 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}0075 + 0,02) = - 0^{\circ}0275$

L'observation de ces points cryoscopiques nous montre d'abord que l'eau de tilleul n'a pas une plus forte teneur en principes que les eaux de plantes inodores. L'eau du Codex

ne présente en effet qu'un degré cryoscopique de -0.025 , alors que, à part l'eau de laitue, celles-ci ont un point cryoscopique inférieur à -0.03 . Pour l'eau obtenue en doublant la dose de fleurs, c'est-à-dire à 1 partie de drogue pour deux d'eau distillée recueillie, l'augmentation de la teneur en principe n'est pas très sensible et ne se chiffre cyoscopiquement que par un abaissement d'un demi-centième de degré.

L'échantillon commercial figurant dans le tableau ci-dessus n'a pas un point cryoscopique très différent de celui de l'eau que j'ai préparée moi-même. Il paraît même un peu meilleur.

Outre les échantillons ci-dessus, j'ai fait avec le tilleul un essai de distillation avec addition d'alcool; cette opération est conseillée par certaines pharmacopées étrangères. On a prétendu que l'alcool nuisait à la valeur de l'hydrolat obtenu en abaissant la température d'ébullition; d'autre part Soubeiran dit s'être assuré que l'eau de cannelle contient plus d'essence lorsqu'elle est obtenue par ce procédé.

En conservant la proportionnalité de drogue de 1/4 j'ai employé au lieu d'eau ordinaire de l'eau alcoolisée à cinq pour cent.

Le distillatum recueilli ayant été soigneusement mesuré, une deuxième opération s'effectuant cette fois sans tilleul, sur le seul mélange eau et alcool, m'a fourni un échantillon comparable au premier.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

Distillatum eau et alcool	{	Point cryoscopique — $1^{\circ}33$
Distillatum eau et alcool		

(tilleul 1/4)	{	Point cryoscopique — $1^{\circ}63$

On a donc une différence de 0°10 due aux produits entraînés grâce à l'alcool pendant la distillation. On obtient donc par ce procédé des eaux qui contiennent plus de principes que les hydrolats simples. Il a l'inconvénient de faire intervenir un corps étranger, l'alcool.

Je n'ai d'ailleurs pas répété cet essai avec d'autres plantes, à cause de la grande difficulté qu'il y a d'obtenir ainsi des produits comparables par la cryoscopie.

Les autres eaux de la même catégorie c'est-à-dire à 1/4 ont donné :

	Points cryoscopiques observés	Moyennes
Eau de Melilot (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}02 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}02+0,02) = - 0^{\circ}04$
Eau de sureau (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}02 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}02+0,02) = - 0^{\circ}04$
Eau de sureau (commerce, Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}015 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}02+0,02) = - 0^{\circ}04$
Eau de camomille (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}02 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}02+0^{\circ}02) = - 0^{\circ}04$
Eau de bourgeons desapin (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}01 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}01+0^{\circ}20) = - 0^{\circ}03$
Eau de fenouil (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}05 \\ - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}005 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}005+0^{\circ}02) = - 0^{\circ}025$
Eau de valériane (racines) (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}025 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}025+0^{\circ}02) = - 0^{\circ}045$

	Points cryoscopiques observés	Moyennes
Eau de badiane (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}015 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}015+0^{\circ}02)=-0^{\circ}035$
Eau de malicot (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}0075 \\ - 0^{\circ}0075 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}0075+0^{\circ}02)=-0^{\circ}0275$
Eaux de feuilles d'eucalyptus (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}015 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}015+0^{\circ}02)=-0^{\circ}035$
Eau de semences d'anis (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}01 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}01+0^{\circ}02)=-0^{\circ}03$
Eau d'origan (Codex) (à la vapeur)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}015 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}015+0^{\circ}02)=-0^{\circ}035$
Eau d'origan à fumure (Dose du Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}025 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}025+0^{\circ}02)=-0^{\circ}045$
Eau de serpolet (Codex) (à la vapeur)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}005 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}005+0^{\circ}02)=-0^{\circ}025$
Eau de serpolet (feu nu (Dose du Codex))	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}02 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}02+0^{\circ}02)=-0^{\circ}04$
Eau de serpolet à $\frac{1 \text{ de plante}}{1 \text{ d'eau}}$ (feu nu)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}025 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}025+0^{\circ}02)=-0^{\circ}045$

	Points cryoscopiques observés	Moyennes
Eau de rose (Codex)	$\left. \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}15 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}015 + 0^{\circ}02) = - 0^{\circ}035$
Eau distillée de rose (pistil) 1/4	$\left. \begin{array}{l} - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}025 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}025 + 0^{\circ}02) = - 0^{\circ}045$

Ces points cryoscopiques ne nous apprennent rien n'intéressant, si ce n'est que les eaux distillées aromatiques étudiées ne paraissent pas plus chargées en principes que les eaux distillées inodores, alors que le contraire est généralement admis. Il est vrai que cette assertion n'est basée sur aucune donnée précise et seulement sur la comparaison des caractères organoleptiques de ces deux groupes d'hydrolat.

Ces points cryoscopiques varient en effet dans les mêmes limites que ceux des eaux distillées de plantes inodores, de $- 0^{\circ}02$ à $- 0^{\circ}05$. J'ai fait avec l'origan et le serpolet des essais sur des échantillons obtenus à la vapeur (Codex) ou à feu nu, en conservant la même dose de drogue. Les résultats obtenus confirment la thèse généralement admise de la supériorité des produits obtenus à feu nu, quant à leur teneur en principes : le point cryoscopique est, en effet, de $- 0^{\circ}04$ pour l'eau de serpolet à feu nu, tandis qu'il n'est que de $- 0^{\circ}025$ pour la même obtenue à la vapeur. De même, alors que le point cryoscopique est de $- 0^{\circ}035$ pour l'eau d'origan à la vapeur, il s'abaisse à $- 0^{\circ}015$ pour la même obtenue à feu nu. Pour l'eau de rose, le degré de congélation marque nettement la supériorité de l'eau distillée de pistil sur l'eau de fleurs entières du Codex.

b) EAUX DISTILLÉES OBTENUES APRÈS MACÉRATION

Certaines substances doivent subir, d'après le Codex, une macération de douze heures avant d'être soumises à la chauffe. La proportion d'eau à obtenir reste d'ailleurs la même: une partie de plante pour quatre parties d'eau distillée recueillie. J'ai préparé ainsi les eaux de cannelle de Chine, cannelle de Ceylan et girofle:

Déplacement du zéro + 0°02

	Points cryoscopiques observés	Moyennes
Eau de cannelle de Ceylan (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}04 \\ - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}03 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}03+0^{\circ}02) = - 0^{\circ}05$
Eau de cannelle de Chine (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}02 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}02+0^{\circ}02) = - 0^{\circ}04$
Eau de cannelle de Chine (commerce, (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}01 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}01+0^{\circ}02) = - 0^{\circ}03$
Eaux de clous de girofle (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}025 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}02+0^{\circ}025) = - 0^{\circ}045$

Quoique à la distillation on obtienne un fort excès d'essence surnageant sur l'hydrolat obtenu, ces eaux distillées, dont l'aspect est d'ailleurs opalescent, ne présentent cependant pas des degrés cryoscopiques notablement inférieurs à ceux des eaux déjà étudiées. L'échantillon commercial d'eau distillée de cannelle de Chine que j'ai examiné a un point cryoscopique légèrement inférieur à celui de l'eau que j'ai préparée moi-même.

Eaux distillées à 1 partie de plante pour 1 partie d'eau.

L'eau distillée de menthe est la seule de cette catégorie, sur laquelle j'ai expérimenté; elle est obtenue par distillation à la vapeur d'eau. J'ai pu me procurer un échantillon commercial préparé dans les mêmes conditions.

Eau distillée de menthe poivrée (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}025 \end{array} \right\}$	$-(0^{\circ}025+0^{\circ}02) = - 0,045$
Eau distillée de menthe (commerce)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}02 \end{array} \right\}$	$-(0,02+0,02) = - 0,04$

L'eau de menthe commerciale accuse une teneur en principes légèrement plus faible que celle que j'ai préparée moi-même, quoique le mode opératoire soit le même. La différence est sans doute due à la qualité non conforme des lots de plantes employées. Ces points cryoscopiques, malgré l'exagération du rapport de la quantité de la plante à la quantité d'eau distillée recueillie, ne s'écartent pas de ceux des autres eaux distillées aromatiques.

Eaux distillées à 1 partie pour 1.5 partie d'eau retirée.

Cette classe comprend les hydrolats dont l'acide cyanhydrique forme la base active. La proportionnalité d'eau obtenue pour une partie de plante est d'ailleurs relative à la richesse en acide cyanhydrique, très variable selon la saison

et la marche générale de la distillation. Le Codex prescrit de ramener les eaux de cette catégorie à 0 gr. 50 d'acide cyanhydrique par litre lorsqu'on a des eaux plus chargées. J'ai expérimenté sur les eaux de laurier-cerise et d'amandes amères, et outre les eaux officinales à 0 gr. 50 de Cy H, j'ai opéré sur des échantillons de diverses teneurs en acide. Voici d'ailleurs ces résultats :

Déplacement du zéro + 0,02

	Points cryoscopiques observés	Moyennes
Eau de laurier-cerise à 0,25 de Cy H	$\left\{ \begin{array}{l} - 0,005 \\ - 0,01 \\ - 0,005 \end{array} \right\}$	$-(0,005+0,02) = - 0,025$
Eau de laurier-cerise à 0,30 de Cy H (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0,04 \\ - 0,035 \\ - 0,04 \end{array} \right\}$	$-(0,04+0,02) = - 0,06$
Eau de laurier-cerise à 0,566 de Cy H	$\left\{ \begin{array}{l} - 0,04 \\ - 0,06 \\ - 0,06 \end{array} \right\}$	$-(0,06+0,02) = - 0,08$
Eau de laurier-cerise à 0,67 de Cy H	$\left\{ \begin{array}{l} - 0,135 \\ - 0,14 \\ - 0,14 \end{array} \right\}$	$-(0,14+0,02) = - 0,16$
Eau distillée d'amandes amères à 0,30 de Cy H	$\left\{ \begin{array}{l} - 0,045 \\ - 0,05 \\ - 0,05 \end{array} \right\}$	$-(0,05+0,02) = - 0,07$
Eau distillée d'amandes amères à 0,50 de Cy H (Codex)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0,06 \\ - 0,055 \\ - 0,06 \end{array} \right\}$	$-(0,06+0,02) = - 0,07$
Eau distillée d'amandes amères à 0,55 de Cy H	$\left\{ \begin{array}{l} - 0,07 \\ - 0,065 \\ - 0,07 \end{array} \right\}$	$-(0,07+0,02) = - 0,09$

J'ai pu placer en regard de ces résultats le titre de chacune en Cy H, dosé par la méthode de Denigès. Il est intéressant de remarquer pour l'eau de laurier-cerise que les points cryoscopiques varient parallèlement aux teneurs en acide cyanhydrique depuis -0.16 pour une eau à 0 gr. 67 de Cy H, jusqu'à -0.025 par une eau à -0.25 de Cy H.

Le même parallélisme existe aussi entre les points cryoscopiques des eaux distillées d'amandes amères et leur teneur en acide cyanhydrique. Il est à remarquer cependant que, pour une même teneur en acide cyanhydrique, le point cryoscopique des eaux distillées d'amandes amères est légèrement inférieur à celui de l'eau de laurier-cerise ; ainsi, la température de congélation étant de -0.06 pour l'eau distillée de laurier-cerise à 0.50 de Cy H, est de -0.08 pour l'eau d'amandes amères de même teneur en acide.

Malgré l'importance des résultats acquis pour ces hydro-lats, il est incontestable que le dosage chimique de l'acide cyanhydrique dans ces eaux garde toute sa valeur. Cependant, on verra à propos des eaux d'essence que la cryoscopie permet de compléter les recherches analytiques à faire sur ces eaux.

Eaux de fleurs d'oranger

L'eau de fleurs d'oranger est, avec l'eau de laurier-cerise, l'eau distillée pharmaceutique la plus employée. Dans le midi de la France, dans la région de Grasse, on emploie pour la préparation de l'eau de fleurs d'oranger les fleurs du *Citrus bigarradia* Risso. La distillation de ces fleurs donne l'essence de neroli et l'eau de condensation constitue l'eau de fleurs d'oranger. Les deux principaux centres de la produc-

tion de la fleur d'oranger sont Vallauris et Bar-sur-Loup (près Grasse).

L'eau du Codex est l'eau à une partie de fleurs pour deux parties d'eau distillée recueillie, appelée encore eau double de fleurs d'oranger. Dans le commerce on fabrique des eaux de fleurs d'oranger plus chargées ; les plus courantes sont : l'eau à 1 partie de fleurs pour 1 d'eau (eau triple), l'eau à 1,5 parties de fleurs pour 1 d'eau (eau quadruple), et enfin l'eau à 2 parties de fleurs pour 1 d'eau.

À côté de ces eaux de fleurs on fabrique des eaux de feuilles et de fleurs, ou même de feuilles seules. Dans la région de Grasse, cependant, les eaux de feuilles sont préparées à part, et cela se conçoit. L'eau distillée de fleurs est en quelque sorte un produit secondaire de la préparation de l'essence, et l'industrie n'a aucun intérêt à fabriquer l'eau de feuilles et de fleurs qui lui ferait perdre une partie du corps le plus important, l'essence de neroli. Mais les nécessités commerciales, en obligeant les industriels à livrer des eaux à tous les prix, les poussent à utiliser en coupage les eaux de feuilles ou plus exactement les eaux de brouth, c'est-à-dire les eaux obtenues par distillation des brouths ou jeunes pousses, produit secondaire de la fabrication de l'essence de petit grain.

Les hydrolats de fleurs d'oranger ont été l'objet d'une attention particulière de ma part à cause de la grande importance qu'ils ont conservé en pharmacie et de l'absence complète de procédés permettant de se rendre compte de la loyauté d'une eau de fleurs d'oranger en dehors des caractères directement appréciables de couleur, odeur et saveur. J'ai d'ailleurs obtenu avec ces eaux des résultats précis et utilisables pour l'analyse.

J'ai donc soumis à l'examen cryoscopique successivement les eaux à 2/1 à 1/1 à 1/2 ou du Codex et l'eau de feuilles à

1/1. J'ai examiné chaque fois plusieurs échantillons de chacune de ces eaux, en particulier des eaux récentes, des eaux d'un an et des eaux de deux ans. Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

Déplacement du zéro + 0°02

		Points cryoscopiques observés	Moyennes
Eau de fleurs d'oranger à 2 livres (2 livres de fleurs pour 1 livre d'eau)	Echantillon n° 1	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}135 \\ - 0^{\circ}135 \\ - 0^{\circ}135 \end{array} \right\}$	$(0^{\circ}135+0,02) = - 0^{\circ}155$
	Echantillon n° 2 (ancien 1 an)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}115 \\ - 0^{\circ}12 \\ - 0^{\circ}12 \end{array} \right\}$	$(0^{\circ}12+0,02) = - 0^{\circ}14$
	Echantillon n° 3 (ancien 2 ans)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}11 \\ - 0^{\circ}12 \\ - 0^{\circ}12 \end{array} \right\}$	$(0^{\circ}12+0,02) = - 0^{\circ}14$
Eau de fleurs d'oranger à 1 livre (eau triple) (1 livre de fleurs pour 1 livre d'eau)	Echantillon n° 1	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}065 \\ - 0^{\circ}07 \\ - 0^{\circ}065 \end{array} \right\}$	$(0^{\circ}065+0,02) = - 0^{\circ}085$
	Echantillon n° 2	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}065 \\ - 0^{\circ}06 \\ - 0^{\circ}06 \end{array} \right\}$	$(0^{\circ}06+0,02) = - 0^{\circ}08$
	Echantillon n° 3 (ancien 2 ans)	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}065 \\ - 0^{\circ}07 \\ - 0^{\circ}065 \end{array} \right\}$	$(0^{\circ}065+0,02) = - 0^{\circ}085$
Eau de fleurs d'oranger à 1/2 livre (Codex) (eau double) (1 livre de fleurs pour 2 livres d'eau)	Echantillon n° 1	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}03 \end{array} \right\}$	$(0^{\circ}03+0,02) = - 0^{\circ}05$
	Echantillon n° 2	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}035 \\ - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}035 \end{array} \right\}$	$(0^{\circ}035+0,02) = - 0^{\circ}55$

Eau de feuilles d'oranger à 1 livre (brouth)	Echantillon n° 1	$\begin{pmatrix} - 0,015 \\ - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}015 \end{pmatrix}$	$- (0^{\circ}015 + 0,02) = - 0^{\circ}035$
	Echantillon n° 2 (ancien 1 an)	$\begin{pmatrix} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}015 \end{pmatrix}$	$- (0^{\circ}015 + 0,02) = - 0^{\circ}035$
	Echantillon n° 3	$\begin{pmatrix} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}01 \end{pmatrix}$	$- (0^{\circ}1 + 0,02) = - 0^{\circ}03$
Echantillons commerciaux inconnus	Echantillon n° 1	$\begin{pmatrix} - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}03 \end{pmatrix}$	$- (0^{\circ}03 + 0,02) = - 0^{\circ}05$
	Echantillon n° 2	$\begin{pmatrix} - 0^{\circ}02 \\ - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}02 \end{pmatrix}$	$- (0^{\circ}02 + 0,02) = - 0^{\circ}04$
	Echantillon n° 3	$\begin{pmatrix} - 0^{\circ}04 \\ - 0^{\circ}45 \\ - 0^{\circ}04 \end{pmatrix}$	$- (0^{\circ}04 + 0,02) = - 0^{\circ}06$

Si l'on jette un coup d'œil sur le tableau ci-dessus, il est facile de remarquer que les points cryoscopiques de diverses eaux étudiées varient proportionnellement à leur qualité. Ainsi de $- 0^{\circ}15$ pour l'eau de fleurs à 2 livres, le point cryoscopique s'élève à $- 0^{\circ}085$ pour l'eau à 1 livre pour arriver à $- 0^{\circ}05$ pour l'eau de fleurs à 1/2 livre (Codex). Le degré cryoscopique de l'eau de brouth est toujours notablement supérieur à celui de cette dernière.

L'âge de l'eau ne paraît pas modifier le point cryoscopique, puisque des échantillons d'eau à 2 livres datant d'un et de deux ans donne $- 0^{\circ}14$ comme point cryoscopique, alors qu'une eau récente donne $- 0^{\circ}15$. La même observation s'applique aux eaux à 1 livre et aux eaux de feuilles.

Il résulte en outre de ces constatations que ce point cryoscopique est à peu près indépendant des variations que peuvent subir les fleurs d'une année à l'autre.

Le point cryoscopique d'une eau de fleurs d'oranger faite dans des proportions déterminées est donc sensiblement constant. Ces conclusions ne s'appliquent en réalité pour le moment qu'aux eaux du midi de la France que seules j'ai examinées.

Devant ces constatations j'ai songé mais en vain à me procurer des eaux de fleurs d'oranger d'origine différente, et je pense qu'en raison des difficultés que j'ai éprouvées à me procurer des échantillons provenant d'autres régions, mes conclusions peuvent s'appliquer à la généralité des eaux de fleurs d'oranger consommées en France.

L'eau double du Codex donne des résultats qui ne s'éloignent pas considérablement de ceux de l'eau de feuilles. C'est là une constatation regrettable, parce qu'elle facilite tout particulièrement la fraude.

Et puisque l'âge d'une eau n'a aucune influence sur son point cryoscopique, en attendant que des procédés d'analyse plus précis facilitent la recherche de la fraude, il serait désirable que l'eau de fleurs d'oranger inscrite au Codex fût au moins l'eau à 1 pour 1 (eau triple) et mieux encore l'eau à 2 pour 1.

Le développement de l'industrie des eaux distillées ne permet guère au pharmacien de fabriquer lui-même les hydrolats; mais, puisque cette industrie est amenée à fabriquer couramment des eaux plus chargées que celle du Codex, il n'y aurait aucun inconvénient à ce que l'on admit comme eau officinale une eau à 1/2 obtenue par mouillage avec de l'eau à 2/1. La cryoscopie permettrait toujours au pharmacien de s'assurer de la loyauté de la marchandise qu'il achète.

L'addition à de telles eaux soit d'eau ordinaire (mouillage), soit d'eau de brouth (coupage), fait en effet remonter immédiatement et dans des proportions très sensibles le point de congélation de l'eau. Pour le démontrer j'ai pris successivement l'eau à 2/1 et les eaux à 1/1 sur lesquelles j'ai effectué des mouillages en leur ajoutant successivement 10, 20, 30 pour 100 d'eau distillée. Les nombres ci-joints donnent les différents points cryoscopiques fournis par de tels mélanges.

En raison du point de congélation relativement élevé des eaux de brouth, le coupage des eaux de fleurs d'oranger par ces dernières détermine également une élévation du point cryoscopique qui est traduite par les tracés ci-après obtenus en cryoscopant des eaux de fleurs à 2/1 et à 1/1 coupées à 10, 20, 30, etc., pour 100 avec de l'eau de brouth.

Il résulte de là que, si un pharmacien achetait une de ces eaux à 2/1 ou à 1/1, il lui serait toujours facile, par la simple détermination du point cryoscopique, de savoir si l'eau qui lui est livrée est au titre voulu ou si elle est mouillée ou coupée.

Le plus gros écueil auquel on puisse se buter, c'est de déclarer une eau coupée lorsqu'elle est mouillée, ou inversement. C'est là un inconvénient de très minime importance.

CINQUIÈME PARTIE

A) INFLUENCE DE LA COHOBATION SUR LES EAUX DISTILLÉES PHARMACEUTIQUES

Les deux modes de cohobation que j'ai employés sont :
 1° La cohobation sur le résidu de la première distillation ;
 2° La cohobation sur une nouvelle charge de plante.

Le tableau ci-dessous donne comparativement le degré cryoscopique des eaux du Codex et des eaux cohobées par les deux méthodes indiquées.

Déplacement du zéro + 0°62

	Degré cryosco- pique des eaux du Codex.	Degré cryoscopique des eaux obtenues par coloration sur le résidu de 1 ^{re} distillation.	Degré cryoscopique des eaux obtenues par coloration sur une nouvelle charge de plantes.
Eau distillée de tilleul	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}01 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}01 - 0,02 = - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}01 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}01 - 0,02 = - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}01 \end{array} \right.$
Eau distillée d'organ	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}01 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}015 - 0,02 = - 0^{\circ}035 \\ - 0^{\circ}015 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}01 \\ - 0^{\circ}02 - 0,02 = - 0^{\circ}04 \\ - 0^{\circ}02 \end{array} \right.$

$$\text{Eau dis-} \left(\begin{array}{l} \text{tillée de} \\ \text{serpolet} \end{array} \right) - 0.04 \left\{ \begin{array}{l} - 0.025 \\ - 0.02 - 0.02 = - 0.045 \\ - 0.025 \end{array} \right\} \left(\begin{array}{l} - 0.025 \\ - 0.025 \end{array} \right) - 0.02 = - 0.045$$

$$\text{Eau} \left(\begin{array}{l} \text{distillée} \\ \text{de girofle} \end{array} \right) - 0.045 \left\{ \begin{array}{l} - 0.02 \\ - 0.025 - 0.02 + = 0.045 \\ - 0.025 \end{array} \right\} \left(\begin{array}{l} - 0.025 \\ - 0.02 - 0.02 = - 0.045 \\ - 0.025 \end{array} \right)$$

$$\text{Eau dis-} \left(\begin{array}{l} \text{tillée de} \\ \text{menthe} \end{array} \right) - 0.04 \left\{ \begin{array}{l} - 0.025 \\ - 0.025 - 0.02 = - 0.045 \\ - 0.025 \end{array} \right\} \left(\begin{array}{l} - 0.025 \\ - 0.02 - 0.02 = - 0.045 \\ - 0.025 \end{array} \right)$$

Depuis longtemps déjà on a indiqué que la cohobation devait être rejetée, mais sans donner aucune raison appuyée sur des faits. Des résultats que je viens d'indiquer, il ressort clairement que la cohobation sur le résidu ou sur des plantes nouvelles ne change pas sensiblement la concentration des hydrolats.

La cohobation est donc une opération coûteuse et parfaitement inutile.

B) EAUX DISTILLÉES D'ESSENCE

Pour terminer cette question des eaux distillées, j'ai songé à soumettre à l'examen cryoscopique les eaux d'essence obtenues par saturation de l'eau distillée avec les essences en employant la pâte à papier comme intermède.

Cet intermède est justifié dans le cas actuel parce que la pâte à papier que j'employais était préalablement lavée à l'eau, afin qu'elle n'abandonne rien ultérieurement à l'eau d'essence. J'ai examiné les eaux d'origan, de cannelle de

Chine, de girofle, d'eucalyptus, d'anis, d'amandes amères et de neroli.

Le tableau suivant résume les données cryoscopiques :

Déplacement du zéro + 0°02

	Degrés cryoscopiques des eaux du Codex	Degrés cryoscopiques des eaux d'essence
Eau distillée d'origan	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}03 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}03 - 0^{\circ}02 = - 0^{\circ}05 \\ - 0^{\circ}03 \end{array} \right.$
Eau distillée de cannelle de Chine	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}04 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}03 \\ - 0^{\circ}03 - 0^{\circ}02 = - 0^{\circ}05 \\ - 0^{\circ}03 \end{array} \right.$
Eau distillée de clous de girofle	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}045 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}105 \\ - 0^{\circ}11 - 0^{\circ}02 = - 0^{\circ}13 \\ - 0^{\circ}11 \end{array} \right.$
Eau distillée de menthe	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}045 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}015 \\ - 0^{\circ}02 - 0^{\circ}02 = - 0^{\circ}04 \\ - 0^{\circ}02 \end{array} \right.$
Eau distillée de feuilles d'eucalyptus	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}035 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}04 \\ - 0^{\circ}035 - 0^{\circ}02 = - 0^{\circ}06 \\ - 0^{\circ}04 \end{array} \right.$
Eau distillée de semences d'anis	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}03 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}005 \\ - 0^{\circ}005 - 0^{\circ}02 = - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}005 \end{array} \right.$
Eau distillée d'amandes amères	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}08 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}10 \\ - 0^{\circ}105 - 0^{\circ}02 = - 0^{\circ}12 \\ - 0^{\circ}10 \end{array} \right.$

$$\begin{array}{l} \text{Eau distillée} \\ \text{de fleurs d'oranger} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}055 \\ - 0^{\circ}115 - 0^{\circ}02 = - 0^{\circ}13 \\ - 0^{\circ}11 \end{array} \right\}$$

$$\begin{array}{l} \text{Eau distillée de feuilles} \\ \text{d'oranger (petit grain)} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} - 0^{\circ}035 \\ - 0^{\circ}01 - 0^{\circ}02 = - 0^{\circ}025 \\ - 0^{\circ}005 \end{array} \right\}$$

Il est assez curieux de remarquer que les points cryoscopiques des eaux d'essence sont toujours plus bas que ceux des eaux distillées proprement dites ; les essences se dissolvent donc par ce procédé en quantité plus considérable qu'on ne l'avait pensé jusqu'à aujourd'hui. Pour certaines de ces eaux le point cryoscopique indique une richesse en essence assez élevée. Il convient de remarquer que ce sont précisément celles que le Codex recommande de préparer, en partant des substances végétales sèches. Ainsi l'eau d'essence d'eucalyptus a un point cryoscopique de $- 0^{\circ}06$ alors que celui de l'eau distillée n'est que de $- 0^{\circ}035$.

La différence est encore plus sensible entre le point cryoscopique de l'eau distillée de clous de girofle $- 0^{\circ}045$, et celui de l'eau d'essence $- 0^{\circ}13$.

J'ai examiné, surtout pour être complet, l'eau d'essence de neroli et de petit grain, mais il est bien évident qu'un falsificateur n'aura aucun intérêt, en raison du prix de ces essences, à fabriquer ces eaux. Du reste, on ne peut attacher aux résultats qui précèdent une importance bien considérable, à cause de la variation de constitution des essences.

CONCLUSIONS

De l'exposé de ce travail, il résulte que :

1° La cryoscopie est le seul moyen efficace jusqu'à ce jour de détermination de la richesse relative des eaux distillées.

2° Elle prouve que les eaux dites inodores contiennent des quantités de substances volatiles ou entraînaibles par la vapeur d'eau, en réalité très faibles mais non négligeables en général.

3° Pour les eaux distillées odorantes. Le point cryoscopique se maintient généralement entre $-0^{\circ}02$ et $-0^{\circ}05$.

Les résultats cryoscopiques sont beaucoup plus importants en ce qui concerne les eaux distillées de laurier-cerise et de d'amandes amères, et surtout de l'eau de fleurs d'oranger.

4° Pour les eaux distillées cyanhydriques le point cryoscopique varie entre $-0^{\circ}02$ et $0^{\circ}16$. Il s'abaisse d'autant plus que l'eau est plus chargée en acide cyanhydrique.

5° Pour les eaux de fleurs d'oranger. Le degré cryoscopique acquiert une importance plus considérable.

a) Il paraît indépendant des variations de constitution de la fleur d'oranger d'une année à l'autre, au moins en ce qui concerne la région méditerranéenne française du Citrus Bigarradia Risso.

b) Il est également indépendant de l'âge de l'eau distillée.

c) Pour les eaux à 2/1, 1/1 et 1/2 il est respectivement de — 0°14, — 0°085 — 0°055.

d) L'eau de brouth offre toujours un point de congélation supérieur à celui de l'eau du fleurs à 1/2; il est égal à — 0°035.

e) Ces nombres permettent de déterminer le mouillage ou le coupage d'une eau primitivement faite dans des proportions déterminées.

f) La cryoscopie prouve que la cohobation est une opération inutile et seulement coûteuse.

Vu, Bon à imprimer :
Montpellier, le 30 janvier 1905.

Le Président de la thèse,
JADIN.

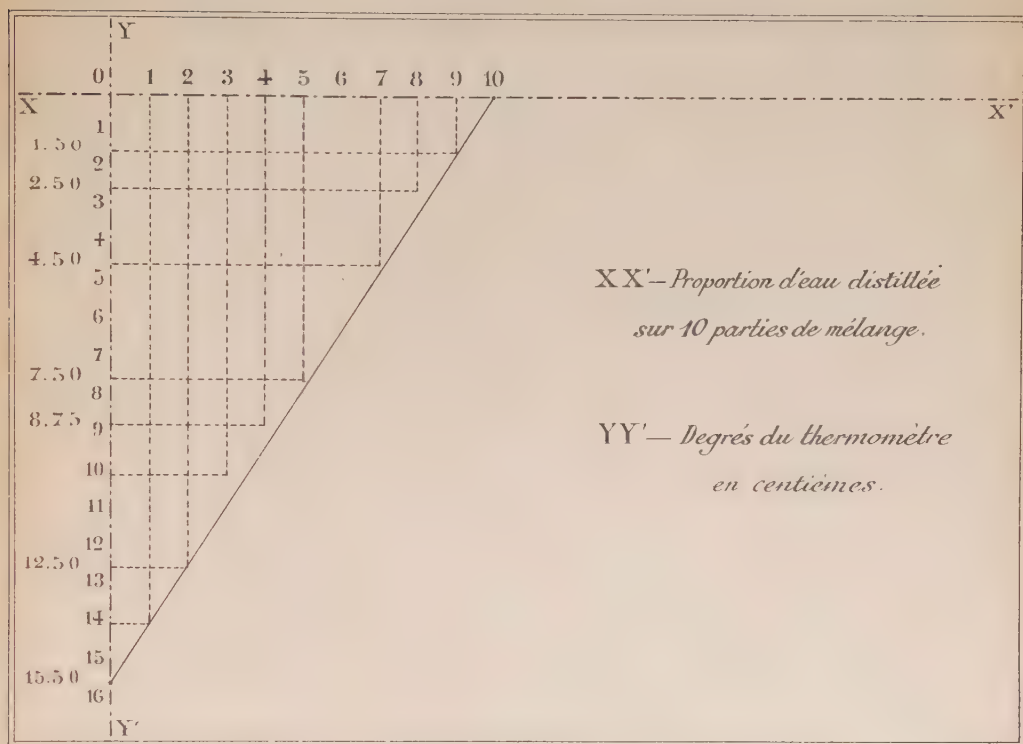
Vu et approuvé :
Montpellier, le 30 janvier 1905.

Le Directeur de l'Ecole,
E. MASSOL.

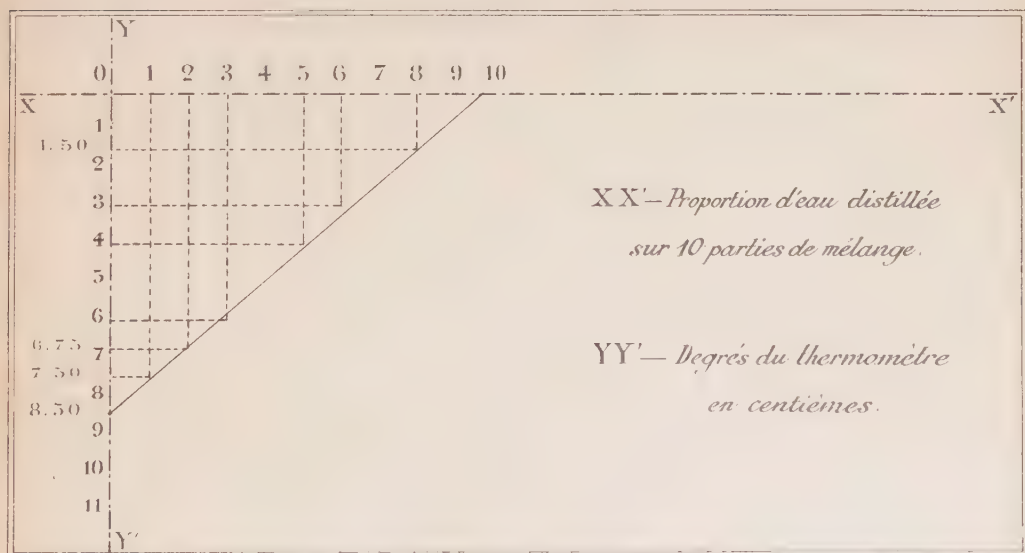
Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 30 janvier 1905.

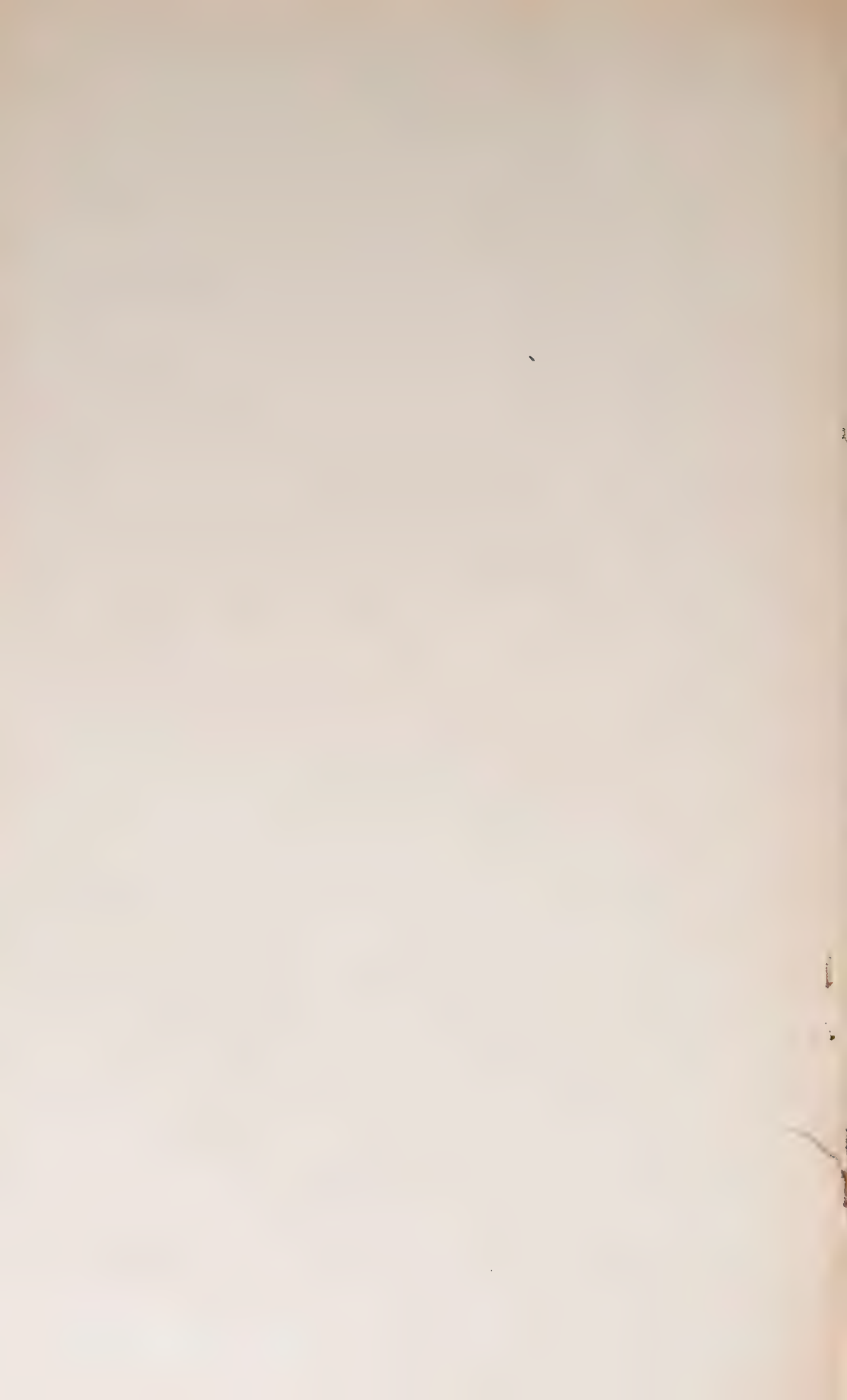
Le Recteur de l'Académie de Montpellier,
ANT. BENOIST.

*Trace des variations des points cryoscopiques des mélanges
d'eau de fleurs d'oranger à $\frac{2}{7}$ et d'eau distillée*

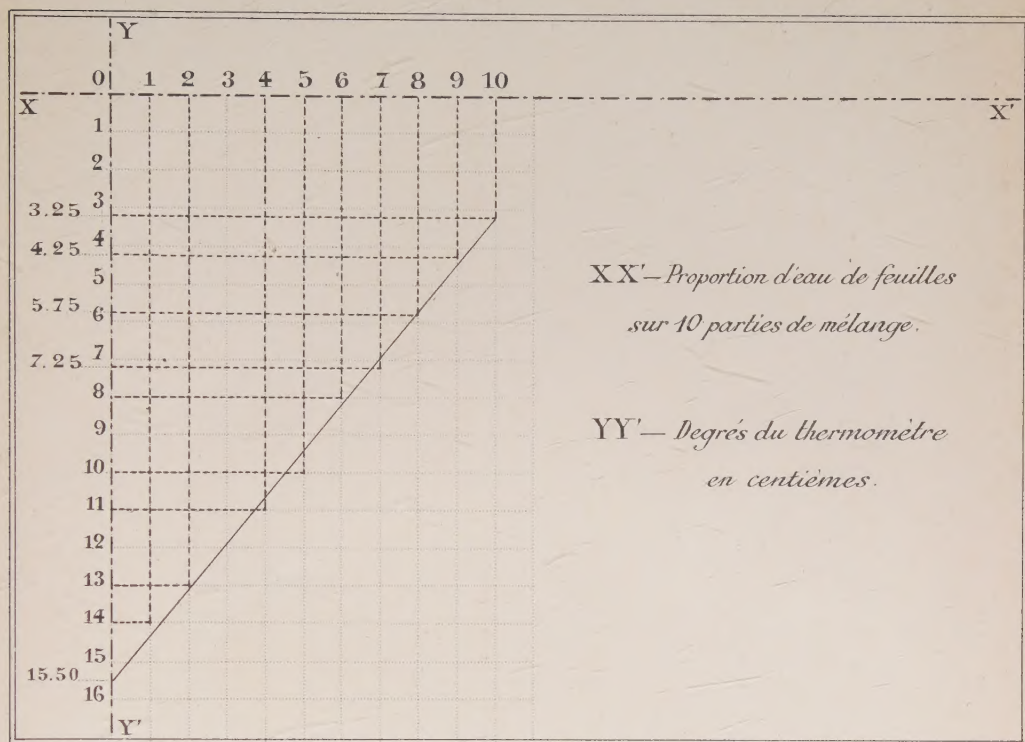


*Trace des variations des points cryoscopiques des mélanges
d'eau de fleurs d'oranger à $\frac{1}{7}$ et d'eau distillée*





*Trace' des variations des points cryoscopiques des mélanges (coupages)
d'eau de fleurs d'oranger à $\frac{2}{7}$ et d'eau de feuilles à $\frac{1}{7}$.*



*Trace' des variations des points cryoscopiques des mélanges (coupages)
d'eau de fleurs d'oranger à $\frac{1}{7}$ et d'eau de feuilles à $\frac{1}{7}$.*

